(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/013467 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation7: A61K 7/50, 7/48
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/08744

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. August 2002 (06.08.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

DE

(30) Angaben zur Priorität:

101 39 543.4 10. August 2001 (10.08.2001) 101 50 410.1 11. Oktober 2001 (11.10.2001)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastraße 48, 20253 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CLAUSEN, Andreas [DE/DE]; Papendamm 28, 20146 Hamburg (DE). JENSEN, Ursula [DE/DE]; Wrangelstrasse 40, 20253 Hambourg (DE). RUPPERT, Stephan [DE/DE]; Lindenallee 63, 20259 Hamburg (DE). SUGAR, Martin [DE/DE]; Rellinger Strasse 6, 20257 Hamburg (DE). WILKEN, Maren [DE/DE]; Lüttwisch 1B, 22523 Hamburg (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastraße 48, 20253 Hamburg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

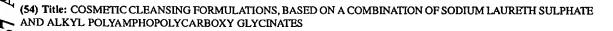
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\(\tilde{u}\)r Änderungen der Anspr\(\tilde{u}\)che geltenden
 Frist; Ver\(\tilde{g}\)flentlichung wird wiederholt, falls \(\tilde{A}\)nderungen
 eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



- $\textbf{(54) Bezeichnung:} \ KOSMETISCHE REINIGUNGSREZEPTUREN AUF BASIS EINER KOMBINATION VON NATRIUMLAURETHSULFAT UND ALKYLPOLYAMPHOPOLYCARBOXYGLYCINATEN$
- (57) Abstract: The invention relates to the use of alkyl polyamphopolycarboxy glycinates for reducing the adsorption of sulphate and/or sulphonate surfactants by the skin during the cosmetic cleansing of the latter.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Arfindung betrifft die Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten zur Verringerung der Hautadsorption von Sulfat- und/oder Sulfonattensiden bei der kosmetischen Reinigung der Haut.



Kosmetische Reinigungsrezepturen auf Basis einer Kombination von Natriumlaurethsulfat und Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Tensidkombination aus Natriumlaurethsulfat und Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen Reinigungsmitteln.

Tenside haben als waschaktive Substanzen in kosmetischen Reinigungsmitteln große Bedeutung. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit jeweils einer hydrophilen (wasseranziehenden) und hydrophoben (wasserabweisenden) Gruppierung im gleichen Molekül, für die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und die Schaumregulierung.

Man unterscheidet vier Klassen von Tensiden:

Eine erste Klasse bilden die nichtionischen Tenside. Hierzu zählt man Fettalkoholethoxylate [RO(CH₂CH₂O)_nH], Fettsäuremonoethanolamide [RCONHCH₂CH₂OH] und Alkylpolyglycoside (APGs)

R = Fettsäurerest

2

Eine zweite Klasse bilden die amphoteren Tenside. Dies sind Verbindungen, die sowohl eine kationische Funktion, meist ein quartären Stickstoff, und eine anionische Funktion, meist eine Carboxylat-Gruppe, enthalten. Hierzu zählen Alkylaminobetaine

sowie Alkylamidoglycinate.

R = Fettsäurerest

Die Gruppe der kationischen Tenside besteht aus Verbindungen, die mindestens ein quartäres Stickstoffatom enthalten. Hierzu zählen beispielsweise Alkylamine, Alkylimidazole, ethoxylierte Amine.

Die Gruppe der anionischen Tenside wird gebildet aus Sulfaten, Sulfonaten und Carboxylaten d.h. Salzen von Estern der Schwefelsäure, sowie Salzen von Sulfon- und Carbonsäuren.

Die gebräuchlichsten Tenside dieser Klasse leiten sich vom Laurylalkohol ($C_{12}H_{25}OH$) ab. Es sind dies das Natriumsalz des Laurylsulfats (engl. Sodium Lauryl Sulfate, SLS) mit der Struktur $C_{12}H_{25}OSO_3$ und Ethylenglycolether des Alkohols, die ebenfalls mit Schwefelsäure verestert sind (engl. Sodium Laureth Sulfate, SLES). Diese haben die Struktur:

$$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_n OSO_3$$
.

WO 03/013467

3

PCT/EP02/08744

Handelsübliches Natriumlaurylethersulfat (Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat), das in der vorliegenden Erfindung verwendet wurde, stellt jedoch in der Regel ein Gemisch aus Substanzen dar, deren Strukturen der allgemeinen Formel

gehorchen wobei m die Zahlen 4 bis 6 und n die Zahlen 0 bis 10 annehmen kann.

Diese Verbindungen haben ausgezeichnete waschaktive Eigenschaften und ein gutes Schaumbildungsvermögen. Sie wirken jedoch in höheren Dosen Haut- und Schleimhautreizend. Ferner führen sie zu einer Herabsetzung der Hautfeuchtigkeit und zu einer Erhöhung des transepidermalen Wasserverlustes (WETL). Wegen der guten Verfügbarkeit, der ausgezeichneten Wascheigenschaften und nicht zuletzt wegen des akzeptablen Preises ist es kaum möglich vollständig auf dieses Tensid zu verzichten.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hautfreundlichere kosmetische Reinigungsrezepturen auf Natriumlaurethsulfat-Basis zu entwickeln.

Überraschenderweise gelang es mit einer Mischung aus den Tensiden Natriumlaurethsulfat und einem oder mehreren Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten den Mängeln des Standes der Technik abzuhelfen und kosmetische Reinigungsmittel mit guter Reinigungsleistung und hoher Milde zu formulieren. Zwar beschreibt auch die DE 19960767 Tensidmischungen zur Verringerung der Hautadsorption von Natriumlaurethsulfat, doch konnte diese Schrift nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen, da sie Mischungen mit Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten unberrücksichtigt ließ, deren Wirkung, die Hautadsorption von Natriumlaurethsulfat zu verringern, deutlich über allen bisher bekannten Tensidmischungen li gt.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Reinigungsrezepturen enthalten in bevorzugter Weise Natriumlaurethsulfat in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Reinigungsrezepturen enthalten darüber hinaus Natriumcarboxymethylcocoylpolypropylamin in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur.

Desweiteren können die kosmetischen Reinigungsrezepturen erfindungsgemäß vorteilhaft enthalten:

Anionische Tenside

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

- 1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Capryl/ Caprinsäure Glutamat,
- Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
- Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarkosinat,
- 4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
- 5. Acyllactylate, Lauroyllactylat, Caproyllactylat
- 6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

- Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
- Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium PEG-4-Lauramidcarboxylat,
- 3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium PEG-6-Cocamide Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat,

5

Sulfonsäuren und Salze, wie

- 1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
- 2. Alkylarylsulfonate,
- Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C₁₂₋₁₄
 Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
- 4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido-MEA-Sulfosuccinat

sowie

Schwefelsäureester, wie

- Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-,
 TIPA- Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃-Parethsulfat,
- 2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat.

B. Kationische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

- 1. Alkylamine,
- 2. Alkylimidazole,
- 3. Ethoxylierte Amine und
- 4. Quaternäre Tenside.
- 5. Esterguats

Vorteilhafte quaternäre Tenside sind Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkylamidopropylbydroxysulfain.

Kationische Tenside können ferner bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyldimethylstearylammoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride od r -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryloder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem

6

Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

- Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat.
- 2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

- 1. Alkohole,
- 2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
- 3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
- 4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
- 5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
- 6. Sucroseester, -Ether
- 7 Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
- 8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

Die Zusammensetzungen enthalten gemäß der Erfindung außer den vorgenannten Substanzen gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Farbstoffe, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Bakterizide, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, oder andere übli-

7

che Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform flüssige Seifen oder Waschlotionen. Solche Produkte werden nicht nur zur Reinigung der Hände, sondern im Regelfall auch für den ganzen Körper, einschließlich des Gesichts, verwendet. Sie eignen sich dementsprechend auch zur Anwendung als Duschzubereitung. Bei der Entwicklung dieser Produkte stehen die dermatologischen Anforderungen im Vordergrund, da die Haut in intensiven Kontakt mit der konzentrierten Tensidlösung kommt. Auf die Auswahl milder Tenside in niedriger Konzentration wird daher besonderer Wert gelegt. Weitere Kriterien sind ferner ein gutes Schaumvermögen sowie ein angenehmer, erfrischender Duft und die gleichzeitige Pflege der Haut. Waschlotionen und insbesondere Duschbäder haben in der Regel Viskositäten von etwa 3.000 bis 10.000 mPa·s, welche einerseits eine gute Verteilbarkeit des Produktes mit schnellem Anschäumen erlauben, dabei andererseits aber hoch genug sein sollen, um eine einwandfreie Anwendung per Hand oder Waschlappen zu ermöglichen.

Eine weitere erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft verdickte Zubereitungen wie sie in Duschgelen und anderen zähflüssigen Reinigungsrezepturen zum Einsatz kommen. Erfindungsgemäß vorteilhaft zur Verdickung der erfindungsgemäßen Tensidsysteme ist hierbei die Kombination aus ethoxylierten Glycerinisostearaten mit Fettalkoholpolyglycolethern. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist dabei die Kombination aus PEG-90 Glyceryl Isostearat mit Laureth-2 (z.B. Oxetal VD92, Zschimmer & Schwarz). Erfindungsgemäß vorteilhaft ist dabei der Einsatz von ethoxylierten Glycerylisostearaten in einer Konzentration von 0,2 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung sowie der Einsatz von Fettalkoholpolyglycolethern in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Das Verhältnis von Alkylethersulfaten + Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten zu ethoxylierten Glycerinisostearaten beträgt in den verdickten Zubereitungen 1:1 bis 20:1 und besonders bevorzugt 8:1 bis 15:1. Bei diesen verdickten Zubereitungen beträgt das Verhältnis von

Sulfat- und/oder Sulfonattensiden zu Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten 10:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt 3:1 bis 6:1.

Flüssige Seifen oder Waschlotionen zeichnen sich im allgemeinen durch einen mehr oder weniger hohen Wassergehalt aus, entfalten aber in der Regel keine nennenswerte Pflegewirkung, da sie nur einen geringen Ölgehalt aufweisen.

Ferner ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, die kosmetischen Reinigungsrezepturen als Wannen-, Schaum- oder Duschbadrezeptur sowie als Haarwaschmittel (Haarshampoo) zu verwenden.

Desweiteren ist es erfindungsgemäß von Vorteil, die kosmetischen Reinigungsrezepturen zur Verringerung der Hautadsorption von Natriumlaurethsulfat, zur Verringerung des transepidermalen Wasserverlustes sowie zur Erhöhung der Hautfeuchtigkeit zu verwenden.

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen kosmetische Reinigungszubereitungen hinsichtlich der Reduzierung der Hautadsorption von Natriumlaurethsulfat zeigen die folgenden Abbildungen:

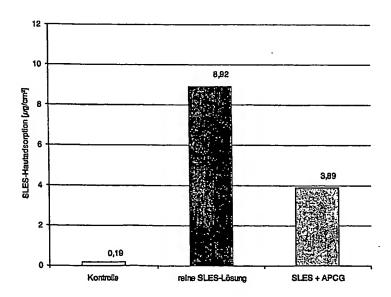


Abbildung 1

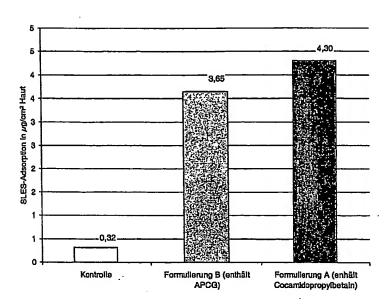


Abbildung 2

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

| | 1 | . 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Natrium Laurethsulfat | 10% | 12,8% | 14% | 9,1% | 9% |
| Natriumcarboxymethylcocoylpolypropylamin | 2,1% | 1,5% | 2% | 2,5% | 1,5% |
| Cocoamidopropylbetain | 1,65% | 3,3% | - | - | 2% |
| Natriumcocoylglutamat | 1,25% | 0,75% | 1,75% | - | 1,5% |
| PEG-40 hydriertes Rizinusöl | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% |
| PEG-100 hydriertes Glycerylpalmitat | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% |
| Polyquaterinium-10 | 0,05% | - | 0,2% | 0,1% | 0,15% |
| Natriumbenzoat | 0,45% | 0,45% | 0,45% | 0,45% | 0,45% |
| Natriumsalicylat | 0,20% | 0,20% | 0,20% | 0,20% | 0,20% |
| Citronensäure | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% |
| Parfum | q.s. | q.s. | q.s. | q.s. | q.s. |
| Wasser | ad 100 |

| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Natrium Laurethsulfat | 10% | 12,8% | 14% | 9,1% | 10% |
| Natriumcarboxymethylcocoylpolypropylamin | 2,1% | 1,5% | 2% | 2,5% | 2% |
| Cocoamidopropylbetain | 1,65% | 3,3% | - | - | - |
| PEG-90 Glyceryl Isostearat | 1,0% | 0,5% | 0,5% | 1,7% | 1,1% |
| Laureth-2 | 0,11% | 0,055 | 0,055 | 0,2% | 0,12% |
| | | % | % | , | |
| PEG-40 hydriertes Rizinusöl | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,6% |
| PEG-100 hydriertes Glycerylpalmitat | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% | - |
| Polyquaterinium-10 | 0,05% | - | 0,2% | 0,1% | 0,2% |
| Natriumbenzoat | 0,45% | 0,45% | 0,45% | 0,45% | 0,45% |
| Natriumsalicylat | 0,20% | 0,20% | 0,40% | 0,20% | 0,4% |
| Citronensäure | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,50% | 0,9% |
| Benzophenon-4 | 0,05% | - | - | - | 0,05% |
| Styrol/Acrylat Copolymer | - | 0,4% | - | 0,4% | - |
| EDTA | 0,2% | 0,2% | - | - | 0,2% |
| Parfum | q.s. | q.s. | q.s. | q.s. | q.s. |
| Wasser | ad 100 |

Pat ntansprüche

 Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten zur Verringerung der Hautadsorption von Sulfat- und/oder Sulfonattensiden bei der kosmetischen Reinigung der Haut.

12

- 2. Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten nach Anspruch 1, mit Natriumlaurethsulfat als Sulfat.
- 3. Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten nach einem der Ansprüche 1 oder 2, mit Natriumcarboxymethylcocoylpolypropylamin als Alkylpolyamphopolycarboxyglycinat.
- 4. Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen Reinigungsrezepturen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die Natriumlaurethsulfat in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur enthalten.
- 5. Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen Reinigungsrezepturen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die Natriumcarboxymethylcocopolypropylamin in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur enthalten.
- Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen
 Reinigungsrezepturen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Reinigungsrezeptur um ein Wannenbad handelt.
- Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen
 Reinigungsrezepturen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Reinigungsrezeptur um ein Schaumbad handelt.
- Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen
 Reinigungsrezepturen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Reinigungsrezeptur um ein Duschbad handelt.
- Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen
 Reinigungsrezepturen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Reinigungsrezeptur um ein Haarwaschmittel (Shampoo) handelt.
- 10. Kosmetische Reinigungsrezepturen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die ethoxylierte Glycerinisostearate in einer Konzentration von 0,2 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur enthalten.

13 ·

- 11. Kosmetischen Reinigungsrezepturen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die Fettalkoholpolyglycolether in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Rezeptur enthalten.
- 12. Verwendung von Alkylpolyamphopolycarboxyglycinaten in kosmetischen Reinigungsrezepturen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Reinigungsrezeptur um verdickte Zubereitungen, insbesondere um Duschgele handelt.

etional Application No PCT/EP 02/08744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/50 A61K A61K7/48 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, MEDLINE C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages : Relevant to dalm No. X EP 1 114 639 A (BEIERSDORF AG) 1-9.1211 July 2001 (2001-07-11) cited in the application - sämtlich Beispiele page 4, line 1 -page 5, line 20; table 1 X HALL-MANNING T J ET AL: "SKIN IRRITATION 1-9,12POTENTIAL OF MIXED SURFACTANT SYSTEMS" FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY, XX, XX, vol. 36, no. 3, March 1998 (1998-03), pages 233-238, XP001002687 ISSN: 0278-6915 page 234; table 2 page 235, paragraph RESULTS -page 238; table 4 χİ Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance Invention *E* earlier document but published on or after the International "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'Y' document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the International search report 13 January 2003 21/01/2003 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Romano-Götsch, R

In ational Application No PCT/EP 02/08744

| Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages MIYAZAWA K ET AL: "THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND PROTEIN DENATURATION POTENTIAL OF SURFACTANT MIXTURES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, vol. 6, no. 1, 1984, pages 33-46, XP001002737 ISSN: 0142-5463 page 32, column 35 page 37 -page 39 page 45, paragraph CONCLUSIONS GARCIA DOMINGUEZ J ET AL: "THE INHIBITORY EFFECT OF SOME AMPHOTERIC SURFACTANTS ON THE IRRITATION POTENTIAL OF ALKYLSULPHATES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, vol. 3, no. 2, 1 April 1981 (1981-04-01), | Relevant to claim No. 1-9,12 |
|--|--|
| MIYAZAWA K ET AL: "THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND PROTEIN DENATURATION POTENTIAL OF SURFACTANT MIXTURES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, vol. 6, no. 1, 1984, pages 33-46, XP001002737 ISSN: 0142-5463 page 32, column 35 page 37 -page 39 page 45, paragraph CONCLUSIONS GARCIA DOMINGUEZ J ET AL: "THE INHIBITORY EFFECT OF SOME AMPHOTERIC SURFACTANTS ON THE IRRITATION POTENTIAL OF ALKYLSULPHATES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, | 1-9,12 |
| PROPERTIES AND PROTEIN DENATURATION POTENTIAL OF SURFACTANT MIXTURES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, vol. 6, no. 1, 1984, pages 33-46, XP001002737 ISSN: 0142-5463 page 32, column 35 page 37 -page 39 page 45, paragraph CONCLUSIONS GARCIA DOMINGUEZ J ET AL: "THE INHIBITORY EFFECT OF SOME AMPHOTERIC SURFACTANTS ON THE IRRITATION POTENTIAL OF ALKYLSULPHATES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, | |
| EFFECT OF SOME AMPHOTERIC SURFACTANTS ON THE IRRITATION POTENTIAL OF ALKYLSULPHATES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, | 1-9,12 |
| pages 57-68, XP000561582 ISSN: 0142-5463 page 58 page 64, paragraph DISCUSSION -page 67 | |
| DE 43 24 358 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 27 January 1994 (1994-01-27) page 3, line 23 - line 55 page 5, line 8 - line 65 | 1-9,12 |
| WO 96 29983 A (COLGATE PALMOLIVE CO; RAMACHANDRAN PALLASSANA N (US); ROBBINS CLAR) 3 October 1996 (1996-10-03) page 3, line 24 -page 5, line 28 page 13; example 1 | 1-9,12 |
| FR 2 650 291 A (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 1 February 1991 (1991-02-01) page 2, line 20 -page 3, line 6 page 6, line 8 - line 15 page 8 -page 9; tables I-II | 10,11 |
| WO 98 29094 A (UCHIYAMA HIROTAKA ;HU FANG (JP); HARADA KIROH (JP); SAKO TAKASHI () 9 July 1998 (1998-07-09) page 35 -page 36; examples I,,VIII | 10,11 |
| WO 97 26860 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 31 July 1997 (1997-07-31) page 1, line 21 - line 23 page 30 -page 33; tables 12-14 -/ | 10,11 |
| | ISSN: 0142-5463 page 58 page 64, paragraph DISCUSSION -page 67 DE 43 24 358 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 27 January 1994 (1994-01-27) page 3, line 23 - line 55 page 5, line 8 - line 65 WO 96 29983 A (COLGATE PALMOLIVE CO; RAMACHANDRAN PALLASSANA N (US); ROBBINS CLAR) 3 October 1996 (1996-10-03) page 3, line 24 -page 5, line 28 page 13; example 1 FR 2 650 291 A (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 1 February 1991 (1991-02-01) page 2, line 20 -page 3, line 6 page 6, line 8 - line 15 page 8 -page 9; tables I-II WO 98 29094 A (UCHIYAMA HIROTAKA; HU FANG (JP); HARADA KIROH (JP); SAKO TAKASHI () 9 July 1998 (1998-07-09) page 35 -page 36; examples I,,VIII WO 97 26860 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 31 July 1997 (1997-07-31) page 1, line 21 - line 23 page 30 -page 33; tables 12-14 |

in tional Application No PCT/EP 02/08744

| (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
|--|--|-----------------------|--|--|
| tegory ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| | EP 1 010 422 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 21 June 2000 (2000-06-21) page 2, line 1 - line 25 page 6 -page 8; examples 1,2; table 1 | 10,11 | | |
| | · | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

nformation on patent family members

PCT/EP 02/08744

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----|-------------------------|------------------|
| EP 1114639 | Α | 11-07-2001 | DE | 19960767 A1 | 21-06-2001 |
| | •• | | EP | 1114639 A2 | 11-07-2001 |
| | | | US | 2002054861 A1 | 09-05-2002 |
| DE 4324358 | Α | 27-01-1994 | AU | 4185393 A | 27-01-1994 |
| | | | BR | 9302975 A | 16-02-1994 |
| | | | DE | 4324358 A1 | 27-01-1994 |
| | | | ΙT | 1261835 B | 03-06-1996 |
| | | | ΜX | 9304386 A1 | 31-03-1994 |
| | | | ZA | 9304891 A | 09-01-1995 |
| WO 9629983 | Α | 03-10-1996 | AU | 5318596 A | 16-10-1996 |
| | | | BR | 9607952 A | 14-07-1998 |
| | | | TW | 449485 B | 11-08-2001 |
| | | | WO | 9629983 A1 | 03-10-1996 |
| | • | | US | 5834409 A | 10-11-1998 |
| | | | ZA | 9602501 A | 29-09-1997 |
| FR 2650291 | A | 01-02-1991 | CA | 2022068 A1 | 29-01-1991 |
| | | | FR | 2650291 A1 | 01-02-1991 |
| | | | JP | 3066611 A | 22-03-1991 |
| | | | KR | 9307227 B1 | 04-08-1993 |
| WO 9829094 | Α | 09-07-1998 | WO | 9829094 A1 | 09-07-1998 |
| | | | AU | 1296597 A | 31-07-1998 |
| | | | BR | 9612850 A | 28-02-2001 |
| | | | EP | 0948315 A1 | 13-10-1999 |
| | | | JP | 2000505099 T | 25-04-2000 |
| | | | US | 6284230 B1 | 04-09-2001 |
| WO 9726860 | Α | 31-07-1997 | AU | 718594 B2 | 20-04-2000 |
| | | | AU | 1709997 A | 20-08-1997 |
| | | • | CN | 1214628 A | 21-04-1999 |
| | | | DE | 69714016 D1 | 22-08-2002 |
| | | | EP | 0879047 A1 | 25-11-1998 |
| | | | MO | 9726860 A1 | 31-07-1997 |
| | | | US | 6489286 B1 | 03-12-2002 |
| | | · | US | 6090773 A | 18-07-2000 |
| EP 1010422 | Α | 21-06-2000 | AU | 6525799 A | 22-06-2000 |
| | | | BR | 9907380 A | 19-12-2000 |
| | | | CN | 1259563 A | 12-07-2000 |
| | | | EP | 1010422 A2 | 21-06-2000 |
| • | | | JP | 2000198730 A | 18-07-2000 |
| | | | KR | 2000052489 A | 25-08-2000 |
| | | | US | 2002123438 A1 | 05-09-2002 |

in ationales Aktenzelchen PCT/EP 02/08744

klassifizierung des anmeldungsgegenstandes PK 7 A61K7/50 A61K7/48 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowell diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, MEDLINE C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Kategorie* 1 - 9.12X EP 1 114 639 A (BEIERSDORF AG) 11. Juli 2001 (2001-07-11) in der Anmeldung erwähnt sämtlich Beispiele -Seite 4, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 20; Tabelle 1 HALL-MANNING T J ET AL: "SKIN IRRITATION χ 1-9,12POTENTIAL OF MIXED SURFACTANT SYSTEMS" FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY, XX, XX, Bd. 36, Nr. 3, März 1998 (1998-03), Seiten 233-238, XP001002687 ISSN: 0278-6915 Seite 234; Tabelle 2 Seite 235, Absatz RESULTS -Seite 238; Tabelle 4 Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie X entnehmen T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldadatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolitidiert, sondern nur zum Verständnis des der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden vyn Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertscher Täligkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröfientlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 13. Januar 2003 21/01/2003 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bedlensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2

Romano-Götsch, R

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

In pationales Aktenzeichen PCT/EP 02/08744

| | | P 02/08744 |
|-------------|---|--------------------|
| C.(Fortsetz | rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | |
| Kategorie* | Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| x | MIYAZAWA K ET AL: "THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND PROTEIN DENATURATION POTENTIAL OF SURFACTANT MIXTURES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, Bd. 6, Nr. 1, 1984, Seiten 33-46, XP001002737 ISSN: 0142-5463 Seite 32, Spalte 35 Seite 37 -Seite 39 Seite 45, Absatz CONCLUSIONS | 1-9,12 |
| X . | GARCIA DOMINGUEZ J ET AL: "THE INHIBITORY EFFECT OF SOME AMPHOTERIC SURFACTANTS ON THE IRRITATION POTENTIAL OF ALKYLSULPHATES" INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE, BLACKWELL SCIENTIFIC PUBLICATIONS, OXFORD, GB, Bd. 3, Nr. 2, 1. April 1981 (1981-04-01), Seiten 57-68, XP000561582 ISSN: 0142-5463 Seite 58 Seite 64, Absatz DISCUSSION -Seite 67 | 1-9,12 |
| X | DE 43 24 358 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 27. Januar 1994 (1994-01-27) Seite 3, Zeile 23 - Zeile 55 Seite 5, Zeile 8 - Zeile 65 | 1-9,12 |
| X | WO 96 29983 A (COLGATE PALMOLIVE CO; RAMACHANDRAN PALLASSANA N (US); ROBBINS CLAR) 3. Oktober 1996 (1996-10-03) Seite 3, Zeile 24 -Seite 5, Zeile 28 Seite 13; Beispiel 1 | 1-9,12 |
| X | FR 2 650 291 A (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 1. Februar 1991 (1991-02-01) Seite 2, Zeile 20 -Seite 3, Zeile 6 Seite 6, Zeile 8 - Zeile 15 Seite 8 -Seite 9; Tabellen I-II | 10,11 |
| X | WO 98 29094 A (UCHIYAMA HIROTAKA ;HU FANG (JP); HARADA KIROH (JP); SAKO TAKASHI () 9. Juli 1998 (1998-07-09) Seite 35 -Seite 36; Beispiele I,,VIII | 10,11 |
| х | WO 97 26860 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 31. Juli 1997 (1997-07-31) Seite 1, Zeile 21 - Zeile 23 Seite 30 -Seite 33; Tabellen 12-14 | 10,11 |

In ationales Aktenzeichen PCT/EP 02/08744

| | | T/EP 02/08744 |
|-----------|---|--------------------------|
| | ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden | Teile Betr. Anspruch Nr. |
| ategorie° | Bezeichnung der Verontentuchung, Soweit erfordenten unter Angabe der im Bedazen kommenden | Dett. Alaphan TVI |
| (| EP 1 010 422 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 25 Seite 6 -Seite 8; Beispiele 1,2; Tabelle 1 | 10,11 |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | , |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

In tionales Aktenzeichen PCT/EP 02/08744

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen | ıt | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-----|-------------------------------|----|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1114639 | A | 11-07-2001 | DE | 19960767 A1 | 21-06-2001 |
| 1114003 | ′. | | ĒΡ | 1114639 A2 | 11-07-2001 |
| | | | ūs | 2002054861 A1 | 09-05-2002 |
| | | | | | |
| DE 4324358 | Α | 27-01-1994 | AU | 4185393 A | 27-01-1994 |
| | | | BR | 9302975 A | 16-02-1994 |
| | | | DE | 4324358 A1 | 27-01-1994 |
| | | | IT | 1261835 B | 03-06-1996 |
| | | | MX | 9304386 A1 | 31-03-1994 |
| | | | ZA | 9304891 A | 09-01-1995 |
| WO 9629983 | Α | 03-10-1996 | AU | 5318596 A | 16-10-1996 |
| 5025500 | • • | 20 20 200 | BR | 9607952 A | 14-07-1998 |
| | | | TW | 449485 B | 11-08-2001 |
| | | | WO | 9629983 A1 | 03-10-1996 |
| • | | | ÜS | 5834409 A | 10-11-1998 |
| • | | | ZA | 9602501 A | 29-09-1997 |
| FR 2650291 | A | 01-02-1991 | CA | 2022068 A1 | 29-01-1991 |
| FR 2050291 | Α. | 01-02-1991 | FR | 2650291 A1 | 01-02-1991 |
| | | | JP | 3066611 A | 22-03-1991 |
| | | | KR | 9307227 B1 | 04-08-1993 |
| | | | | 930/22/ B1 | |
| WO 9829094 | Α | 09-07-1998 | WO | 9829094 A1 | 09-07-1998 |
| | | | AU | 1296597 A | 31-07-1998 |
| | | | BR | 9612850 A | 28-02-2001 |
| | | | EP | 0948315 A1 | 13-10-1999 |
| | | | JP | 2000505099 T | 25-04-2000 |
| | | - | US | 6284230 B1 | 04-09-2001 |
| WO 9726860 | A | 31-07-1997 | AU | 718594 B2 | 20-04-2000 |
| | • • | | AU | 1709997 A | 20-08-1997 |
| | | | CN | 1214628 A | 21-04-1999 |
| | | | DE | 69714016 D1 | 22-08-2002 |
| | | | EP | 0879047 A1 | 25-11-1998 |
| | | • | WO | 9726860 A1 | 31-07-1997 |
| | | | ÜS | 6489286 B1 | 03-12-2002 |
| | | | US | 6090773 A | 18-07-2000 |
| EP 1010422 | Α | 21-06-2000 | AU | 6525799 A | 22-06-2000 |
| . 11 1010422 | | 21 00 2000 | BR | 9907380 A | 19-12-2000 |
| | | | CN | 1259563 A | 12-07-2000 |
| | | | EP | 1010422 A2 | 21-06-2000 |
| | | | JP | 2000198730 A | 18-07-2000 |
| | | | KR | 2000198730 A 2000052489 A | 25-08-2000 |
| | | | US | 2000032489 A 2002123438 A1 | 05-09-2002 |
| | | | 00 | FOOFIFOADO VI | 00 03 E00E |